

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-345101

(P2001-345101A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 4/58  
C 01 G 49/00  
53/00  
H 01 M 4/02  
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58  
C 01 G 49/00  
53/00  
H 01 M 4/02  
10/40

テーマコード<sup>\*</sup> (参考)

A  
A  
C  
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-56346(P2001-56346)  
(22) 出願日 平成13年3月1日(2001.3.1)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-93378(P2000-93378)  
(32) 優先日 平成12年3月30日(2000.3.30)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号  
(72) 発明者 让本 尚  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内  
(72) 発明者 山本 佳克  
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
ー福島株式会社内  
(74) 代理人 100098785  
弁理士 藤島 洋一郎

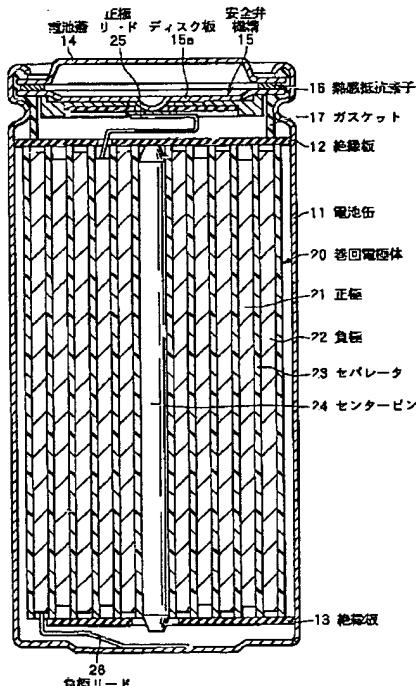
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温保存特性に優れ、充放電サイクル特性に優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回電極体20を電池缶11の内部に備える。正極21は、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{M}_y \text{O}_4$  ( $M_y$ は $Mn$ 以外の金属元素およびBからなる群のうちの少なくとも1種)と、 $\text{LiNi}_{1-z} \text{Mb}_z \text{O}_2$  ( $M_b$ は $Ni$ 以外の金属元素およびBからなる群のうちの少なくとも1種)とを含んでいる。 $Mn$ および $Ni$ の一部を他の元素で置換することにより結晶構造を安定化させることができ、高温保存後の容量維持率および高電位カットオフ条件下における高負荷放電エネルギー向上させることができる。また、上記酸化物の平均粒径はそれぞれ $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム(Li)と、マンガン(Mn)と、マンガン以外の金属元素およびホウ素(B)よりなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素と、酸素(O)とを含み、マンガンに対する第1の元素のモル比(第1の元素/マンガン)が0.01/1.99以上0.5/1.5以下の範囲内であるマンガン含有酸化物と、

リチウムと、ニッケル(Ni)と、ニッケル以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第2の元素と、酸素とを含み、ニッケルに対する第2の元素のモル比(第2の元素/ニッケル)が0.01/0.99以上0.5/0.5以下の範囲内であるニッケル含有酸化物とを含有する正極を備えたことを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記正極におけるマンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比は、質量比で、マンガン含有酸化物10～90に対してニッケル含有酸化物90～10であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 前記マンガン含有酸化物および前記ニッケル含有酸化物の平均粒径はそれぞれ30μm以下であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項4】 更に、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金および化合物、並びに、炭素材料、金属酸化物および高分子材料からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極を備えたことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム(Li)およびマンガン(Mn)を含有するマンガン含有酸化物とリチウムおよびニッケル(Ni)を含有するニッケル含有酸化物とを含む正極を備えた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダー)、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型ポータブル電子機器が数多く普及し、それらの小型化および軽量化が図られている。そこで、それらに使用するポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する電池、特に二次電池の開発が進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水を溶媒とする液状电解質を用いた鉛電池またはニッケル・カドミウム電池に比べて高いエネルギー密度が得られることから、大きく期待されている。

【0003】リチウムイオン二次電池としては、従来、負極に炭素材料を用い、正極にリチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物あるいはリチウム・ニッケル複合酸化物などのリチウム含有酸化物を用

いたものなどが知られている。このうち、正極材料にリチウム・コバルト複合酸化物を用いたものは、電池容量、コストおよび熱的安定性などの各面でのバランスに最も優れており、現在広く実用されている。一方、リチウム・マンガン複合酸化物を用いたものは電池容量が低く高温保存特性が若干悪いなどの欠点があり、リチウム・ニッケル複合酸化物を用いたものは熱的安定性が若干低いなどの欠点があるものの、これらは原料の価格および安定供給の面において優れており、今後の活用に向け研究が進められている。例えば、最近では、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合して用いることにより、両者の欠点を補完すると共に、充放電における正極の膨張および収縮を抑制し、充放電サイクル特性を向上させる技術が提案されている(特開平8-45498号公報参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合して用いた二次電池では、例えば45℃～60℃の高温環境下で保存すると特性が低下してしまうという問題があった。特に、携帯電話などの情報端末に使用される場合には、高負荷(電流密度の大きい状態)、高終止電圧での容量が求められるが、高温保存後には十分な値を得ることができなかった。また、上記二次電池では、リチウム・マンガン複合酸化物およびリチウム・ニッケル複合酸化物の粒径によっては十分に充放電サイクル特性を向上させることができないという問題もあった。更に、近年における高エネルギー密度化の要求に対応するには、更なる高容量化を図る必要があるという問題もあった。

【0005】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温保存特性に優れ、更には、充放電サイクル特性または電池容量も改善することができる二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明による二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガン以外の金属元素およびホウ素(B)よりなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素と、酸素(O)とを含み、マンガンに対する第1の元素のモル比(第1の元素/マンガン)が0.01/1.99以上0.5/1.5以下の範囲内であるマンガン含有酸化物と、リチウムと、ニッケルと、ニッケル以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第2の元素と、酸素とを含み、ニッケルに対する第2の元素のモル比(第2の元素/ニッケル)が0.01/0.99以上0.5/0.5以下の範囲内であるニッケル含有酸化物とを含有する正極を備えたものである。

【0007】本発明による二次電池では、正極に、リチウム、マンガンおよび第1の元素を含有するマンガン含

有酸化物と、リチウム、ニッケルおよび第2の元素を含有するニッケル含有酸化物とを含んでいるので、高温保存後においても優れた電池特性が得られる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0009】図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えば、ニッケルの鍍金がされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0010】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0011】巻回電極体20は、例えばセンターピン24を中心にして巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などによる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどによる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0012】正極21は、例えば、正極合剤層と正極集電体層とにより構成されており、正極集電体層の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層は、例えば、以下に述べるマンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物とを含んでおり、必要に応じて更に、黒鉛などの導電剤およびポリフッ化ビニ

リデンなどの接着剤を含んでいる。

【0013】マンガン含有酸化物は、リチウムと、マンガンと、マンガン以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素と、酸素とを含んでいる。このマンガン含有酸化物は例えば立方晶(スピネル)構造あるいは正方晶構造を有しており、第1の元素はマンガン原子のサイトの一部にマンガン原子と置換されて存在している。マンガン含有酸化物の化学式は、第1の元素をMaで表すと、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Ma}_y \text{O}_4$ で示される。xの値は例えば $0.9 \leq x \leq 2$ の範囲内であり、yの値は $0.01 \leq y \leq 0.5$ の範囲内であることが好ましい。すなわち、マンガンに対する第1の元素の組成比 $\text{Ma}/\text{Mn}$ は、モル比で $0.01/1.9$ 以上 $0.5/1.5$ 以下の範囲内であることが好ましい。

【0014】ニッケル含有酸化物は、リチウムと、ニッケルと、ニッケル以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第2の元素と、酸素とを含んでいる。このニッケル含有酸化物は例えば層状構造を有しており、第2の元素はニッケル原子のサイトの一部にニッケル原子と置換されて存在している。ニッケル含有酸化物の化学式は、第2の元素をMbで表すと、代表的には $\text{LiNi}_{1-z} \text{Mb}_z \text{O}_2$ で示される。なお、リチウムと酸素との組成比は $\text{Li}:\text{O}=1:2$ でなくてもよく、zの値は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲内であることが好ましい。すなわち、ニッケルに対する第2の元素の組成比 $\text{Mb}/\text{Ni}$ は、モル比で $0.01/0.99$ 以上 $0.5/0.5$ 以下の範囲内であることが好ましい。

【0015】これらマンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物はマンガンまたはニッケルの一部を上述した他の元素で置換することにより結晶構造が安定化すると考えられ、これにより、この二次電池では、高温保存特性向上させることができるようになっている。マンガンに対する第1の元素の組成比 $\text{Ma}/\text{Mn}$ をモル比で $0.01/1.99$ 以上 $0.5/1.5$ 以下とし、ニッケルに対する第2の元素の組成比 $\text{Mb}/\text{Ni}$ をモル比で $0.01/0.99$ 以上 $0.5/0.5$ 以下とするのは、これよりも置換量が少ないと十分な効果を得ることができず、これよりも置換量が多いと高温保存後の高負荷放電容量が低下してしまうからである。

【0016】第1の元素としては、具体的には、鉄、コバルト(Co)、ニッケル、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、アルミニウム、スズ(Sn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)からなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、第2の元素としては、具体的には、鉄、コバルト、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、ホウ素、ガリウム(Ga)、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうち

の少なくとも1種が好ましい。これらを第1の元素または第2の元素とするマンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物は比較的容易に得ることができ、化学的にも安定だからである。

【0017】正極21におけるマンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比は、質量比で、マンガン含有酸化物10～90に対してニッケル含有酸化物90～10であることが好ましい。マンガン含有酸化物は高温雰囲気において後述する電解質中で著しく劣化してしまうので、これよりもマンガン含有酸化物の含有量が多いと、高温保存後に内部抵抗が増大してしまい、容量が低下してしまうからである。また、ニッケル含有酸化物は放電電位が低いので、これよりもニッケル含有酸化物の含有量が多いと、高温保存後における高電位カットオフでの高負荷放電容量が低くなってしまうからである。

【0018】マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の平均粒径はそれぞれ30μm以下であることが好ましい。これよりも平均粒径が大きいと、充放電に伴う正極21の膨張および収縮を十分に抑制することができず、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができないからである。

【0019】なお、これらマンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物は、例えば、リチウム化合物、マンガン化合物および第1の元素を含む化合物、またはリチウム化合物、ニッケル化合物および第2の元素を含む化合物をそれぞれ用意し、それらを所望の比で混合したのち、酸素存在雰囲気中において600°C～1000°Cの温度で加熱焼成することにより得ることができる。その際、原料の化合物としては、炭酸塩、水酸化物、酸化物、硝酸塩あるいは有機酸塩などがそれぞれ用いられる。

【0020】負極22は、例えば、正極21と同様に、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剂層がそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剂層は、例えば、リチウム金属、またはリチウム金属電位を基準として例えば2V以下の電位でリチウムを吸蔵および離脱することができる負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて更に、ポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を含んでいる。

【0021】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これらは優れた電池容量を得ることができるので好ましい。これら金属、半導体、合金あるいは化合物は、例えば、化学式M<sub>i</sub><sub>s</sub>M<sub>i</sub><sub>t</sub>L<sub>i</sub><sub>u</sub>で表されるものである。この化学式において、M<sub>i</sub>はリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、M<sub>i</sub><sub>s</sub>はリチウ

ムおよびM<sub>i</sub>以外の金属元素および半導体元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、tおよびuの値は、それぞれs>0、t≥0、u≥0である。

【0022】このような金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物としては、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)あるいはイットリウム(Y)、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これらの合金あるいは化合物についても具体的に例を挙げれば、LiAl、LiAlM<sub>iii</sub>(但し、M<sub>iii</sub>は2A族、3B族、4B族の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種)、AlSbまたはCuMgSbなどがある。

【0023】中でも、リチウムとの合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4B族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素あるいはスズであり、最も好ましくはケイ素である。これらの合金あるいは化合物、例えばM<sub>v</sub>SiあるいはM<sub>v</sub>Sn(M<sub>v</sub>はケイ素およびスズを除く金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種)も好ましく、具体的には、Si<sub>B</sub><sub>4</sub>、Si<sub>B</sub><sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、Mg<sub>2</sub>Sn、Ni<sub>2</sub>Si、Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Ni<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>Si、Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、VS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>あるいはZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0024】また、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体の化合物としては、他にも、少なくとも1種の非金属元素と炭素(C)を除く少なくとも1種の4B族元素とを含むものが挙げられる。なお、この化合物は、リチウムを含む4B族以外の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を含んでいてもよい。このような化合物としては、例えば、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、Ge<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、SiO<sub>v</sub>(0<v≤2)、SnO<sub>w</sub>(0<w≤2)、Li<sub>v</sub>Si<sub>w</sub>あるいはLi<sub>v</sub>Sn<sub>w</sub>Oが挙げられる。

【0025】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。中でも、炭素材料は優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール

樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものという。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリビロールなどが挙げられる。

【0026】セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりもなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりもなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてよい。

【0027】このセパレータ23には液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒に電解質塩として例えればリチウム塩が溶解されたものである。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アーブチルラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酛酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどの非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。

【0028】リチウム塩としては、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、LiCl、LiBrなどがあり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。

【0029】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0030】まず、例えば、マンガン含有酸化物と、ニッケル含有酸化物と、必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製する。

【0031】次いで、例えば、負極材料と、必要に応じて結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製する。

【0032】続いて、正極集電体層に正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体層に負極リード26を溶接などにより取り付ける。その後、正

極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。その後、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0033】この二次電池は次のように作用する。

【0034】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して正極21に吸蔵される。ここでは、正極21に第1の元素を含むマンガン含有酸化物と第2の元素を含むニッケル含有酸化物とを含有しているので、高温保存後においても電池容量が低下せず、高い容量維持率が得られると共に、例えば3.3Vの高電位カットオフ条件下において高負荷放電を行っても大きな放電エネルギーが得られる。

【0035】このように本実施の形態に係る二次電池によれば、正極21に、リチウム、マンガンおよび第1の元素を所定の組成比で含むマンガン含有酸化物と、リチウム、ニッケルおよび第2の元素を所定の組成比で含むニッケル含有酸化物とを含有するようにしたので、高温で保存しても電池容量が低下せず、容量維持率を改善することができる。また、高温保存後に例えば3.3Vの高電位カットオフ条件下で高負荷放電を行っても、大きな放電エネルギーを得ることができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに用いられる場合に、車中に放置されたり使用時に温度が上昇したりなどして45°C~60°C程度の高温環境下にさらされたとしても、優れた電池特性を保持することができる。

【0036】特に、マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10~90に対してニッケル含有酸化物90~10とするようすれば、高温保存後の電池特性をより向上させることができる。

【0037】また、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の平均粒径をそれぞれ30μm以下とすれば、充放電に伴う正極21の膨張および収縮を抑制することができ、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0038】更に、負極22にリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金および

化合物のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、電池容量を向上させることができる。加えて、負極22に炭素材料を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができる。

## 【0039】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図1を参照して詳細に説明する。

【0040】(実施例1-1～1-8)まず、炭酸リチウム( $\text{Li}_{1-x}\text{CO}_3$ )と二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )と三酸化ニクロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )とを混合し、空気中にお

いて850°Cで5時間焼成してリチウムとマンガンと第1の元素(Ma)としてクロムとを含むマンガン含有酸化物 $\text{Li}_{x}\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ を作製した。その際、実施例1～8で原料の混合比を変化させ、マンガン含有酸化物の組成が表1に示したようになるように調整した。次いで、得られたマンガン含有酸化物を粉碎し、平均粒径を20μmとした。平均粒径の測定はレーザ回折法により行った。

## 【0041】

【表1】

	マンガン含有酸化物 $\text{Li}_{x}\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$		ニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$	高温保存後 0一般 放電容量 維持率 (%)	高温保存後の 高負荷放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	x	y	z			
実施例1-1	1.0	0.2	0.2	97	3.4	87
実施例1-2	0.9	0.2	0.2	97	3.3	86
実施例1-3	1.1	0.2	0.2	97	3.4	89
実施例1-4	1.0	0.5	0.2	97	3.3	87
実施例1-5	1.0	0.1	0.2	97	3.4	87
実施例1-6	1.0	0.01	0.2	95	3.5	87
実施例1-7	1.0	0.2	0.01	97	3.5	86
実施例1-8	1.0	0.2	0.5	96	3.3	87
比較例1-1	1.0	0	0.2	89	3.0	86
比較例1-2	1.0	0.6	0.2	95	2.8	85
比較例1-3	1.0	0.2	0	89	3.1	84
比較例1-4	1.0	0.2	0.6	95	2.7	85

【0042】また、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )と一酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )と一酸化コバルト( $\text{CoO}$ )とを混合し、空気中において750°Cで5時間焼成してリチウムとニッケルと第2の元素(Mb)としてコバルトを含むニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ を作製した。ここでも、実施例1-1～1-8で原料の混合比を変化させ、ニッケル含有酸化物の組成が表1に示したようになるように調整した。次いで、得られたニッケル含有酸化物を粉碎し、平均粒径を10μmとした。平均粒径の測定は同様にレーザ回折法により行った。

【0043】統いて、得られたマンガン含有酸化物10質量部とニッケル含有酸化物90質量部とを混合したのち、この混合粉末90質量部に対して導電剤としてグラファイト7質量部および接着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部を混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調整したのち、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体

層の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製した。そののち、正極集電体層の一端部にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0044】次いで、フィラーとしての石炭系コークス100質量部にバインダとしてのコールタール系ピッチを30質量部を加え、約100°Cで混合したのち、プレス機により圧縮成型し、1000°C以下の温度で熱処理することにより炭素成型体を作製した。統いて、この炭素成型体に200°C以下で溶融させたコールタール系ピッチを含浸し、1000°C以下で熱処理するというピッチ含浸/熱処理工程を数回繰り返したのち、不活性雰囲気中において2700°Cで熱処理し、黒鉛化成型体を作製した。そののち、この黒鉛化成型体を粉碎分級し、粉末状とした。

【0045】得られた黒鉛化粉末について、X線回折法により構造解析を行ったところ、(002)面の面間隔は0.337nmであり、(002)面のC軸結晶子厚

みは50.0 nmであった。また、ピクノメータ法により求めた真密度は2.23 g/cm<sup>3</sup>であり、嵩密度は0.83 g/cm<sup>3</sup>であり、平均形状パラメータは1.0であった。更に、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法により求めた比表面積は4.4 m<sup>2</sup>/gであり、レーザ回折法により求めた粒度分布は、平均粒径が31.2 μm, 累積10%粒径が12.3 μm, 累積50%粒径が29.5 μm, 累積90%粒径が53.7 μmであった。加えて、島津微少圧縮試験機（島津製作所製）を用いて求めた黒鉛化粒子の破壊強度は、平均値で7.0 × 10<sup>7</sup> Paであった。

【0046】黒鉛化粉末を得たのち、この黒鉛化粉末90質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して負極合剤を調製し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。負極合剤スラリーを作製したのち、この負極合剤スラリーを厚さ10 μmの帯状の銅箔よりなる負極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製した。その後、負極集電体層の一端部に銅製の負極リード26を取り付けた。

【0047】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚さ25 μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層して径4.0 mmの芯に渦巻状に多数巻回し、最外周部を接着テープで固定して巻回電極体20を作製した。

【0048】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一対の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケル鍍金した鉄製の電池缶11の内部に収納した。なお、電池缶11には、外径18.0 mm、内径17.38 mm、缶肉厚0.31 mm、高さ65 mmのものを用いた。巻回電極体20を電池缶11の内部に収納したのち、電池缶11の内部に電解液を注入した。電解液には、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとを等容量混合した溶媒に電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1.0 mol/lの割合で溶解させたものを用いた。その後、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、図1に示した円筒型の二次電池を実施例1-1～1-8についてそれぞれ作製した。なお、実施例1-1～1-8の二次電池は、マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物の組成が異なることを除き、他は同一である。

【0049】得られた二次電池について、高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。高温保存特性としては、高温保存後的一般放電条件による一般放電容量維持率と高負荷放電条件による高負荷放電エネルギーとをそれぞれ求めた。それらの結果を

表1にそれぞれ示す。

【0050】なお、高温保存後の一般放電容量維持率は次のようにして求めた。まず、23°Cの恒温槽中において充放電を行い初期放電容量を求めた。その際、充電は1 Aの定電流で電池電圧が4.2 Vに達するまで行ったのち、4.2 Vの定電圧で充電時間の総計が3時間に達するまで行い、放電は0.5 Aの定電流で終止電圧（カットオフ電圧）3.0 Vまで行った。これを一般充放電条件とした。次いで、この一般充電条件で再び充電したのち、60°Cのオーブン中で2週間保存した。続いて、23°Cの恒温槽中において、一旦終止電圧3.0 Vまで放電したのち、一般充放電条件で充放電を10サイクル行い、10サイクル中で最も高かった値を高温保存後の放電容量とし、初期放電容量に対する割合を高温保存後の一般放電容量維持率とした。

【0051】また、高温保存後の高負荷放電エネルギーは、60°Cで2週間保存したのち、23°Cの恒温槽中において一旦終止電圧3.0 Vまで放電したのち、上述の一般充電条件で充電を行い、2.8 Aの定電流で終止電圧3.3 Vまで高負荷放電を行った結果から求めた。

【0052】更に、常温における充放電サイクル特性としては、23°Cの恒温槽中で上述の一般充放電条件で充放電を200サイクル行い、2サイクル目の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の割合（容量維持率）を求めた。

【0053】実施例1-1～1-8に対する比較例1-1～1-4として、マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物の組成を表1に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1～1-8と同様にして二次電池を作製した。比較例1-1～1-4についても、実施例1-1～1-8と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を表1にそれぞれ示す。

【0054】表1から分かるように、実施例1-1～1-8では、高温保存後の一般放電容量維持率が95%以上、高温保存後の高負荷放電エネルギーが3.3 Wh以上と共に高い値が得られた。これに対して、マンガンをクロムで置換していないマンガン含有酸化物を用いた比較例1-1では、高温保存後の一般放電容量維持率が低く、クロムの置換量が多いマンガン含有酸化物を用いた比較例1-2では、高温保存後の高負荷放電エネルギーが小さかった。これは、ニッケルをコバルトで置換していないニッケル含有酸化物を用いた比較例1-3およびコバルトの置換量が多いニッケル含有酸化物を用いた比較例1-4についても同様であった。

【0055】すなわち、マンガン含有酸化物のマンガンに対するクロムのモル比(Cr/Mn)を0.01/1.99以上0.5/1.5以下の範囲内とし、ニッケル含有酸化物のニッケルに対するコバルトのモル比(Co/Ni)を0.01/0.99以上0.5/0.5以

下の範囲内とすれば、高温保存後においても優れた電池特性が得られることが分かった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【0056】(実施例1-9~1-20) 実施例1-9~1-14では、第1の元素(Ma)を表2に示したように変化させてマンガン含有酸化物を作製したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。なお、マンガン含有酸化物を作製する際には、実施

例1-1の三酸化二クロムに変えて、実施例1-9では一酸化コバルトを用い、実施例1-10では三酸化二アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用い、実施例1-11では一酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )を用い、実施例1-12では一酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )を用い、実施例1-13では一酸化スズ( $\text{SnO}$ )を用い、実施例1-14では一酸化コバルトおよび三酸化二クロムを用いた。

## 【0057】

【表2】

	マンガン 含有酸化物 ( $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.8}\text{Mao}_{2.0}\text{O}_4$ ) の 第1の元素(Ma)	ニッケル 含有酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mbo}_{2}\text{O}_2$ ) の 第2の元素(Mb)	高温保存後 0一般 放電容量 維持率 (%)	高温保存後 高負荷放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
実施例1-1	Cr	Co	97	3.4	87
実施例1-9	Co	Co	97	3.4	87
実施例1-10	Al	Co	97	3.5	88
実施例1-11	Mg	Co	97	3.4	88
実施例1-12	Zn	Co	97	3.4	86
実施例1-13	Sn	Co	97	3.4	88
実施例1-14	( $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ )	Co	97	3.3	86
実施例1-15	Cr	Fe	97	3.4	86
実施例1-16	Cr	Al	97	3.2	87
実施例1-17	Cr	Mg	97	3.1	87
実施例1-18	Cr	Zn	97	3.2	88
実施例1-19	Cr	Sn	97	3.1	87
実施例1-20	Cr	( $\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ )	97	3.3	87

【0058】また、実施例1-15~1-20では、第2の元素(Mb)を表2に示したように変化させてニッケル含有酸化物を作製したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。なお、ニッケル含有酸化物を作製する際には、実施例1-1の一酸化コバルトに変えて、実施例1-15では三酸化二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を用い、実施例1-16では三酸化二アルミニウムを用い、実施例1-17では一酸化マグネシウムを用い、実施例1-18では一酸化亜鉛を用い、実施例1-19では一酸化スズを用い、実施例1-20では一酸化コバルトおよび三酸化二アルミニウムを用いた。

【0059】実施例1-9~1-20についても、実施例1-1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表2に示す。

【0060】表2から分かるように、実施例1-9~1-20では、高温保存後の一般放電容量維持率が97

%、高温保存後の高負荷放電エネルギーが3.1 Wh以上と共に実施例1-1と同様に高い値が得られた。また、常温における充放電サイクル特性についても良好な結果が得られた。すなわち、第1の元素をクロム以外の他の元素に変えたマンガン含有酸化物を用いても、第2の元素をコバルト以外の他の元素に変えたニッケル含有酸化物を用いても、実施例1-1と同様に優れた高温保存特性を得られることが分かった。

【0061】(実施例1-21~1-25) マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を表3に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。また、実施例1-1および実施例1-21~1-25に対する比較例1-5として、マンガン含有酸化物を混合しないことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。更に、実施例1-1および実施例1-21~1-25に対する比較例1-6として、ニッケル含有酸化物を

混合しないことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。実施例1-21～1-25および比較例1-5, 1-6についても、実施例1-1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル

特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表3に示す。

#### 【0062】

【表3】

	混合比率(質量部)		高温保存後 0一般 放電容量 維持率 (%)	高温保存後の 高負荷放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン 含有酸化物 LiMn <sub>1.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	ニッケル 含有酸化物 LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>			
実施例1-1	10	90	97	3.4	87
実施例1-21	20	80	96	3.4	88
実施例1-22	40	60	95	3.5	88
実施例1-23	60	40	94	3.6	87
実施例1-24	80	20	93	3.6	86
実施例1-25	90	10	91	3.4	86
比較例1-5	0	100	97	2.9	86
比較例1-6	100	0	89	3.3	86

【0063】表3から分かるように、マンガン含有酸化物の混合比が高いほど高温保存後の高負荷放電エネルギーが大きく、ニッケル含有酸化物の混合比が高いほど高温保存後的一般放電容量維持率が高かった。中でも、実施例1-1および実施例1-21～1-25によれば、高温保存後的一般放電容量維持率が91%以上、高温保存後の高負荷放電エネルギーが3.4 Wh以上と共に優れていた。これに対して、マンガン含有酸化物を含まない比較例1-5は、高温保存後の高負荷放電エネルギーが小さく、ニッケル含有酸化物を含まない比較例1-6は、高温保存後的一般放電容量維持率が低かった。

【0064】すなわち、マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10～90に対してニッケル含有酸化物90～10とす

れば、優れた高温保存特性を得られることが分かった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【0065】(実施例1-26～1-32) マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物の平均粒径を表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。実施例1-26～1-32についても、実施例1-1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表4に示す。

#### 【0066】

【表4】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		高温保存後 一般 放電容量 維持率 (%)	高温保存後の 高負荷放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン 含有酸化物 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	ニッケル 含有酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$			
実施例 1-1	20	10	97	3.4	87
実施例 1-26	30	10	97	3.4	87
実施例 1-27	1	10	97	3.5	88
実施例 1-28	0.1	10	97	3.6	88
実施例 1-29	10	30	97	3.4	87
実施例 1-30	10	0.1	97	3.4	88
実施例 1-31	40	10	96	3.1	80
実施例 1-32	10	40	96	3.1	79

【0067】表4から分かるように、実施例1-1および実施例1-26～1-30では、高温保存特性についても常温における容量維持率についても共に優れた結果が得られた。これに対して、実施例1-31、1-32では、高温保存特性については優れた結果が得られたものの、常温における容量維持率については80%以下と十分な結果が得られなかった。すなわち、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の粒径の平均をそれぞれ30  $\mu\text{m}$ 以下とすれば、常温における充放電サイクル特性を高くできることが分かった。

【0068】(実施例2-1, 2-2) 実施例2-1, 2-2では、図2に示したいわゆるコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、外装缶31内に収容した円板状の正極32と外装カップ33内に収容した円板状の負極34とをセパレータ35を介して積層し、内部に

液状の電解質である電解液36を注入して、周縁部を絶縁ガスケット37を介してかしめることにより密閉したものである。電池の大きさは、直径20mm、高さ1.6mmとした。

【0069】なお、正極32は、実施例1-1と同様にして作製したマンガン含有酸化物 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ とニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ とを表らに示した割合で混合し、この混合粉末91質量部に対して導電剤としてグラファイト6質量部および結合剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部を混合した正極合剤を、ペレット状に圧縮成型することにより形成した。

#### 【0070】

#### 【表5】

	正極材料混合比率 (質量部)		負極材料	基準 放電容量 (mAh)	負極特性 (%)	100サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン 含有酸化物	ニッケル 含有酸化物				
実施例2-1	50	50	$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{黒鉛}$	12.5	83	91
実施例2-2	50	50	$\text{Mg}_2\text{Si}$	16.3	81	83
比較例2-1	100	0	$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{黒鉛}$	11.1	87	78
比較例2-2	0	100	$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{黒鉛}$	14.2	76	83
比較例2-3	0	100	黒鉛	9.9		

【0071】負極34は、実施例2-1については、ケイ化マグネシウム( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )粉末5質量部と、実施例1-1と同様にして作製した黒鉛化粉末35質量部と、ポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合した負極合剤をペレット状に圧縮成型することにより形成した。

実施例2-2については、ケイ化マグネシウム( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )粉末90質量部と、ポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合した負極合剤をペレット状に圧縮成型することにより形成した。

【0072】また、実施例2-1, 2-2に対する比較

例2-1, 2-2として、マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物のいずれか一方のみを用いたことを除き、他は実施例2-1と同様にして二次電池を作製した。更に、比較例2-3として、正極3-2にニッケル含有酸化物のみを用い、負極3-4に黒鉛化粉末のみを用いたことを除き、他は実施例2-1と同様にして二次電池を作製した。

【0073】これら実施例2-1, 2-2および比較例2-1～2-3の二次電池について、基準放電容量、負荷特性および充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。それらの結果を表5にそれぞれ示す。

【0074】なお、基準放電容量は、23°Cにおいて充放電を行い、その2サイクル目の結果から求めた。その際、充電は3mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が8時間に達するまで行い、放電は1.0mAの定電流で終止電圧(カットオフ電圧)2.5Vまで行った。これを基準充放電条件とした。

【0075】また、負荷特性としては、基準放電容量に対する負荷放電容量の割合、すなわち(負荷放電容量/基準放電容量)×100を求めた。負荷放電容量は、23°Cにおいて負荷充放電条件により充放電を行った際の放電容量であり、充電は基準放電条件と同一とし、放電は5.0mAの定電流で終止電圧2.5Vまで行うようにした。

【0076】更に、充放電サイクル特性としては、上述の基準充放電条件で充放電を100サイクル行い、2サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合(容量維持率)、すなわち(100サイクル目の放電容量/2サイクル目の放電容量)×100を求めた。

【0077】表5から分かるように、負極3-4にケイ化マグネシウムを用いた方がより大きな放電容量が得られた。更に、負極3-4にケイ化マグネシウムと黒鉛とを用いた方が、サイクル特性について優れていた。

【0078】すなわち、負極3-4にケイ化マグネシウムなどのリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物を含むようにすれば、放電容量をより向上させることができ、更に、これらと炭素材料とを含むようにすれば、放電容量と共に、サイクル特性も改善できることが分かった。

【0079】なお、上記実施例では、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の組成について具体的に例を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した他のマンガン含有酸化物および他のニッケル含有酸化物を用いても、上記実施例と同様の結果を得ることができる。

【0080】また、上記実施例2-1, 2-2では、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは

半導体、またはこれらの合金あるいは化合物としてケイ化マグネシウムを挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した他の金属、半導体、これらの合金あるいは化合物を用いても、上記実施例と同様の結果を得ることができる。

【0081】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、リチウム塩を含有する電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【0082】その際、ゲル状の電解質には、電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリビニリデンフルオロライドあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルが挙げられる。中でも、フッ素系高分子化合物は酸化還元の安定性が高いので好ましい。

【0083】固体状の電解質には、高分子化合物として、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機伝導体としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウムあるいは水酸化リチウムの多結晶、ヨウ化リチウムと三酸化二クロムとの混合物、またはヨウ化リチウムと硫化チリウムと亜硫化二リンとの混合物などを用いることができる。

【0084】また、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型の二次電池またはコイン型の二次電池について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する二次電池についても適用することができる。加えて、円筒型またはコイン型以外のボタン型、角型あるいはラミネートフィルムの内部に電極素子が封入された型など、他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池によれば、リチウム、マンガンおよび第1の元素を所定の組成比で含むマンガン含有酸化物と、リチウム、ニッケルおよび第2の元素を所定の組成比で含むニッケル含有酸化物とを含有

する正極を備えるようにしたので、高温で保存しても電池容量が低下せず、容量維持率を改善することができる。また、高温保存後に例えば3.3Vの高電位カットオフ条件下で高負荷放電を行っても、大きな放電エネルギーを得ることができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに用いられる場合に、車中に放置されたり使用時に温度が上昇したりなどして45°C~60°C程度の高温環境下にさらされたとしても、優れた電池特性を保持することができるという効果を奏する。

【0086】特に、請求項2記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10~90に対してニッケル含有酸化物90~10とするようにしたので、高温保存後の電池特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【0087】また、請求項3記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の平均粒

径をそれぞれ30μm以下とするようにしたので、充放電に伴う正極の膨張および収縮を抑制することができ、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができるという効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

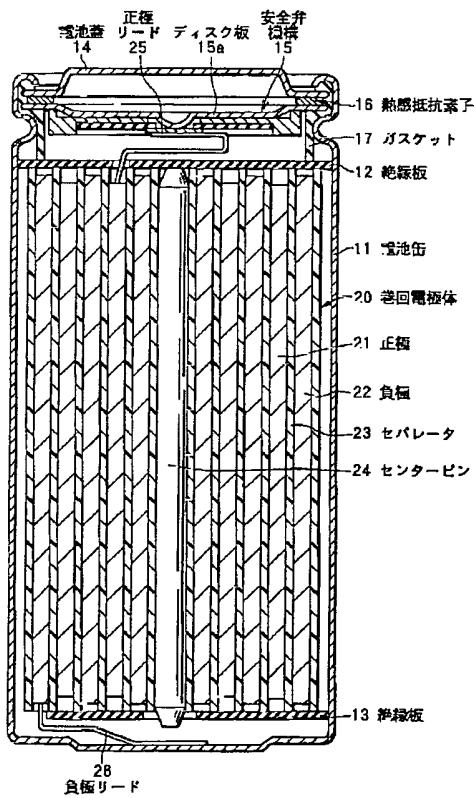
【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】本発明の実施例2-1, 2-2において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

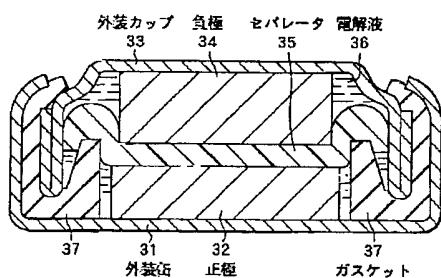
#### 【符号の説明】

11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁、15a…安全弁活塞、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、18…絶縁板、19…電池缶、20…巻回電極体、21, 32…正極、22, 34…負極、23, 35…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード、31…外装缶、33…外装カップ、36…電解液、37…ガスケット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 久山 純司  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内  
(72) 発明者 永峰 政幸  
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
一福島株式会社内

(72) 発明者 小丸 篤雄  
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
一福島株式会社内  
(72) 発明者 谷崎 博章  
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
一福島株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**JP Patent Kokai 2001-345101**

[Claim 1]

A secondary battery comprising a positive electrode, said positive electrode comprising:  
a manganese-contained oxide containing lithium (Li), manganese (Mn), a first element of  
at least one selected from the group consisting of metal elements other than manganese and  
boron (B), and oxygen (O), wherein the molar ratio of said first element to said manganese (first  
element/ manganese) is in the range from 0.01/1.99 to 0.5/1.5; and

a nickel-contained composite oxide containing lithium, nickel (Ni), a second element of  
at least one selected from the group consisting of metal elements other than nickel and boron,  
and oxygen, wherein the molar ratio of the second element to the nickel (second element/nickel)  
is in the range from 0.01/1.99 to 0.5/0.5.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**